

煙脱硝触媒、CO水素化触媒等を例示することができる。

ここで、本発明の積層多孔質酸化チタンを触媒担体として担持させることができる触媒金属としては、例えば、タングステン、モリブデン、コバルト、ニッケル、ルテニウム、パラジウム、白金、燐、ホウ素、バナジウム等を挙げることができ、更にこれらを適宜組み合わせて用いることもでき、また、その際に触媒金属を担持させる方法については、特に制限はなく、一般的な公知の方法を採用することができ、例えば、含浸法、イオン交換法、混練法等を挙げることができるほか、焼成行程にかける前の積層多孔質酸化チタンにイオン交換的に触媒金属を担持させ、その後に焼成工程を経て触媒化することもできる。

また、本発明の積層多孔質酸化チタンは、制御された細孔構造を有し、高比表面積であって、しかも、機械的強度にも優れていることから、例えば酸化チタン自体が有する光酸化分解及び超親水性作用等の光触媒性能を利用し、脱臭、水処理、抗菌、汚れ防止等の各分野においては、それ自体を触媒活性の高い優れた光触媒として用いることができる。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1の積層多孔質酸化チタンのX線回折測定結果を示すチャートである。

タンについて、X線回折測定結果を比較して示すチャートである。

図14は、実施例5～10及び比較例7～11のアルミナ／酸化チタン成型体のチタニア含有量と機械的強度（SCS）との関係を示すグラフである。

図15は、VGO（Vacuum Gas Oil）の水素化脱硫試験による触媒活性結果を示すグラフである。

図16は、軽油の水素化脱硫試験による触媒活性結果を示すグラフである。

図17は、実施例5～10及び比較例7～11のアルミナ／酸化チタン成型体のチタニア含有量とチタニア偏在指数の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例、比較例及び試験例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下の記載において、「部」あるいは「%」と記載されているのは特に断りのない限り質量基準であり、また、「L」はリットルを意味する。

〔実施例1～4及び比較例1～6〕

実施例1

〔pHスイング工程1〕

核としてのアルミナヒドロゲル（無機酸化物）を以下のようにして調製した。

の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表 3 にまとめて示す。

実施例 5

比較例 7 において、コロイダルシリカの添加量を 1 . 8 部とし、37.9%-四塩化チタン溶液を 65.0 部としたこと以外は、比較例 7 と同様にして実施例 5 の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表 3 にまとめて示す。

実施例 6 ~ 10

実施例 5 において、コロイダルシリカの添加量を 2 . 7 部とし、37.9%-四塩化チタン溶液をそれぞれ 77.0、101.0、126.0、155.0、189.0 部としたこと以外は、実施例 5 と同様にして実施例 6 ~ 10 の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表 3 にまとめて示す。

比較例 8 ~ 10

実施例 5 において、コロイダルシリカの添加量を 2 . 7 部とし、37.9%-四塩化チタン溶液をそれぞれ 235.0、310.0、465.0 部としたこと以外は、実施例 5 と同様にして比較例 8 ~ 10 の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表 3 にまとめて示す。

図 14 に示すように、比較例 7 や実施例 5 ~ 10 は、担体の機械的強度 (SCS) が、0.5 kg/mm 以上であるのに対し、比較例 8 ~ 10 は、機械的強度 (SCS) が弱

く、 0.5 kg/mm 以下となっており、触媒として実用に耐えないことが分かる。

実施例 11

実施例 5 において、無機酸化物をアルミナヒドロゲルから、下記の pH スイング工程 2 による製法で得られたシリカヒドロゲルに代え、シリカヒドロゲル分散液の量を 1250 部とし、粒子成長調整剤及び pH 調整剤を添加せず、シリカの等電点と酸化チタンの等電点との間の pH 4 において、37.9%-四塩化チタン溶液を 73.3 部とアンモニア水とを加えたこと以外は、実施例 5 と同様にして実施例 11 の積層多孔質酸化チタンを得た。この積層多孔質酸化チタンの特性を表 3 にまとめて示す。

[pH スイング工程 2]

16 L のホーロー容器にケイ酸ソーダ (JIS 3 号) 100 g/L 溶液 4 L を加え、攪拌しながら 50°C に加温した後、20%-硫酸溶液を添加して pH を 4 とし、5 分間保持しシリカヒドロゲルスラリーを得た。次に、このスラリーにケイ酸ソーダ 250 g/L 溶液 320 mL を加え、pH を 11 とし 10 分間保持し、更に 20%-硫酸溶液を添加して pH を 4 とし、10 分間保持した。この操

保持し、再び B 液を 180 g 加え pH を 9 とし 5 分間保持する操作を 3 回繰り返した。

得られたアルミナを水洗浄し、濾過し、成型後、120℃で3時間乾燥させた。更に得られた成型体を、比較例 7 と同様にして焼成処理し、比較例 16 のアルミナ成型体を得た。このアルミナ成型体の特性を表 3 にまとめて示す。

比較例 16 の X 線回折測定では、酸化チタン（アナタース）のメインピーク $2\theta = 26.5^\circ$ とアルミナの 46.0 と 67.0° が検出されているが、実施例 5 では、これが明確に検出されていないことがわかる。これは、実施例 5 では、表層の酸化チタンが、X 線で検出出来ないほど結晶が小さいか、あるいは不定形であることを示すものである。図 13 に比較例 16 と実施例 5 の X 線回折測定結果の比較を示す。また、比較例 7、及び実施例 6 ～ 11 の場合にも、実施例 5 と同様に、酸化チタンのピークが観察されなかった。

[評価試験]

上記実施例 5 ～ 11 及び比較例 7 ～ 16 で得られた各試料について、以下の評価試験を行った。

(チタン偏在指数の定義)

X 線光電子分光計 (XPS : 日本電子製 JPS-9010) を用い、下記の条件でアルミニウム (M) とチタン (Ti) の量をそれぞれ測定し、これらアルミニウム (M) 及びチタン (Ti) の合計に対するチタン (Ti) の存在比

で実施した。VGOの水素化脱硫試験による触媒活性結果を、比較例16の活性を100として図15にグラフで示す。

この結果から本発明で調製した触媒（実施例）は比較例11の酸化チタン単独の脱硫活性と同等の活性を有しており、酸化チタンに由来する性質が十分発揮されていることがわかる。ただし、比較例7は、核となるアルミナを十分被覆するのに酸化チタンが十分ではないため、脱硫活性がアルミナ単独と余り変わらない。

（軽油の水素化脱硫試験）

軽油の水素化脱硫処理は、高圧流通式反応装置を用い、反応圧力：5MPa、反応温度：360℃、液空間速度2.0h⁻¹、及び水素／原料比：250Nl/lの条件で実施した。なお、試験に供した触媒は、全てジメチルジスルフィドを添加し、硫黄濃度を2.5%に調整した軽油を用いて、予め硫化処理を施したものをを用いた。VGOの水素化脱硫試験による触媒活性結果を、比較例16の活性を100として図16にグラフで示す。

この結果から本発明で調製した触媒（実施例）は比較例11の酸化チタン単独の脱硫活性と同等の活性を有しており、酸化チタンに由来する性質が十分発揮されていることがわかる。ただし、比較例7は、核となるアルミナを十分被覆するのに酸化チタンが十分ではないため、脱硫活性がアルミナ単独と余り変わらない。

本発明で定義されるチタン偏在指数が1.6以上であ

る意味(図17)は、10%以下は表層をチタニアで覆いきれず、かつ、60%以上ではアルミナの割合が少なくなり図14のように機械的強度が落ちてしまい実用上の強度0.5 kg/mm以下となり実用的でない。更に、60%以上では、チタニアが多くなるため会合しやすくなり、結晶質となり、うまくアルミナを被覆できていない可能性がある。

〔表 3〕

| | 組 成 | 積層工程操 作 | チタン偏 在指数 (B/A) | 比表面 積 (m^2/g) | 機械的強 度 (SS) (kg/mm) | X線回 折 | ラマン分光 分析 | 細孔シヤ ー ポ ー ズ 度 (%) | VGO-HDS 活性 | GO-HDS 活性 |
|-------|---|------------------------|----------------------|---------------------------------------|---|----------|-------------|-----------------------------------|---------------|--------------|
| 実施例 5 | 15%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.94 | 331 | 1.12 | Al | 不定形 | 80 | 145 | 144 |
| " 6 | 20%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 2.83 | 348 | 1.1 | Al | 不定形 | 78 | 148 | 152 |
| " 7 | 30%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 2.57 | 380 | 0.95 | Al | 不定形 | 79 | — | — |
| " 8 | 40%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 2.28 | 338 | 0.75 | Al | 不定形 | 72 | — | — |
| " 9 | 50%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.92 | 286 | 0.6 | Al | 不定形 | 66 | 140 | 144 |
| " 10 | 60%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.64 | 249 | 0.5 | Al | 不定形 | 55 | — | — |
| " 11 | 20%- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ | 等電点間内 | 1.92 | 385 | 0.96 | Si | 不定形 | 75 | — | — |
| 比較例 7 | 10%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.58 | 326 | 1.15 | Al | 不定形 | 80 | 108 | 105 |
| " 8 | 70%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.38 | 212 | 0.45 | Al+Ti | アナタース | 49 | — | — |
| " 9 | 80%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.23 | 189 | 0.35 | Al+Ti | アナタース | 48 | — | — |
| " 10 | 90%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 等電点間内 | 1.13 | 178 | 0.3 | Al+Ti | アナタース | 47 | — | — |
| " 11 | 100%- TiO_2 | — | 1.00 | 160 | 0.25 | Ti | アナタース | 63 | 150 | 160 |
| " 12 | 20%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{pH} \leq 6$ | 1.15 | 258 | 1.1 | Al+Ti | アナタース | 52 | 108 | 106 |
| " 13 | 20%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{pH} \leq 6$ PHS | 1.13 | 243 | 1.1 | Al+Ti | アナタース | 55 | — | — |
| " 14 | 20%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{pH} \geq 9$ | 1.18 | 247 | 1.1 | Al+Ti | アナタース | 51 | — | — |
| " 15 | 20%- $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 物理混合 | 1.08 | 274 | 0.8 | Al+Ti | アナタース | 32 | 110 | 105 |
| " 16 | 100%- Al_2O_3 | — | — | 320 | 1.2 | Al | — | 84 | 100 | 100 |

注：組成の割合は TiO_2 の担持量を示し、VGO-HDS 活性は Vacuum Gas Oil-Hydrodesulfurization 活性を示し、また、

GO-HDS 活性は Gas Oil-Hydrodesulfurization 活性を示す。

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 無機酸化物を核とし、その表面に酸化チタンが担持された積層多孔質酸化チタンであって、X線光電子分光法(XPS)で測定された無機酸化物の構成金属(M)及びチタン(Ti)の合計に対するチタン(Ti)の存在比 $\{B = Ti_{XPS} / (Ti_{XPS} + M_{XPS})\}$ と無機酸化物の構成金属(M)及びチタン(Ti)の合計に対するチタン(Ti)のバルク混合モル比 $\{A = Ti / (Ti + M)\}$ との比で表されるチタン偏在指数(B/A)が1.6以上であり、無機酸化物の表面における酸化チタンの結晶格子面の繰り返し長さが50 Å以下であって、前記酸化チタンが無機酸化物の表面にこの無機酸化物と化学的及び／又は微視的に一体となって担持されていることを特徴とする積層多孔質酸化チタン。

2. 酸化チタンの担持量が13～60質量%である請求項1に記載の積層多孔質酸化チタン。

3. (削除)

4. 細孔シャープネス度が50%以上である請求項1～3のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

5. 細孔容積が0.3 mL/g以上である請求項1～4のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

6. 比表面積が100 m²/g以上である請求項1～5のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

7. 酸化チタンは、無機酸化物がヒドロゾル、ヒドロ

ゲル、キセロゲル、又は水酸化物あるいは含水酸化物であるときにこの無機酸化物に担持される請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

8. 無機酸化物が pH スイング法で合成されたものである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

9. 無機酸化物が、アルミナ、シリカ、マグネシア、シリカアルミナ、シリカチタニア、アルミナジルコニア、シリカジルコニア及びシリカマグネシアからなる群より選ばれた少なくとも 1 つである請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

10. 無機酸化物はその形状が針状又は柱状である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

11. 積層多孔質酸化チタンは、無機酸化物の存在下、原料チタン溶液と pH 調整剤とを供給し、酸化チタンの等電点と前記無機酸化物の等電点との間の pH 領域において前記無機酸化物の表面に酸化チタンを積層させる積層工程を経て得られたものである請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の積層多孔質酸化チタン。

12. 積層多孔質酸化チタンは、積層工程に引き続いて 90 ～ 900 °C の温度範囲内で焼成処理して得られたものである請求項 11 に記載の積層多孔質酸化チタン。

13. (補正後) 無機酸化物を核とし、その表面に酸化チタンが担持された積層多孔質酸化チタンの製造方法であり、

前記無機酸化物の存在下、塩化チタン、硫酸チタン又は硫酸チタニルの溶液とpH調整

Fig. 14

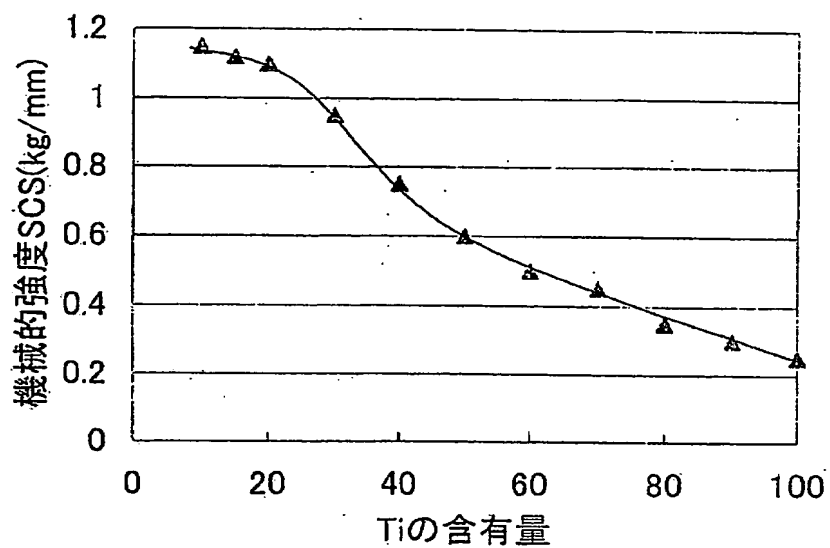


Fig. 15

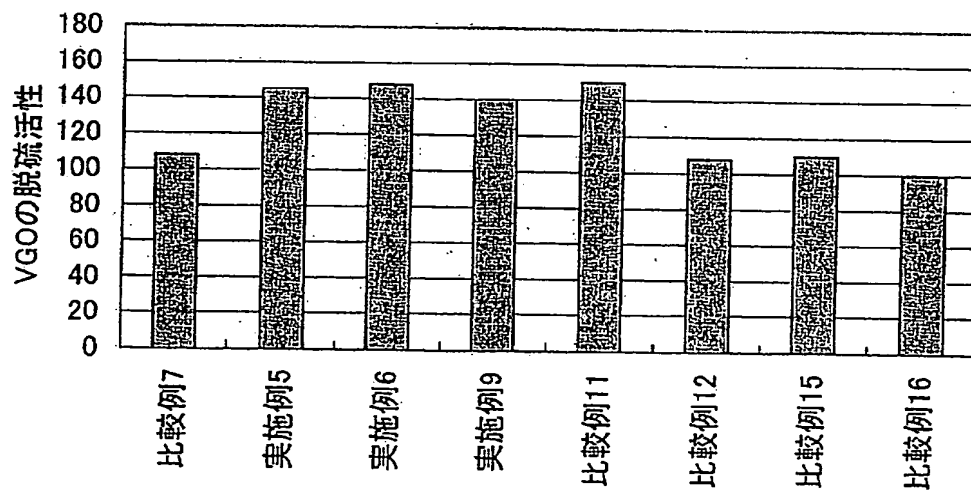


Fig. 16

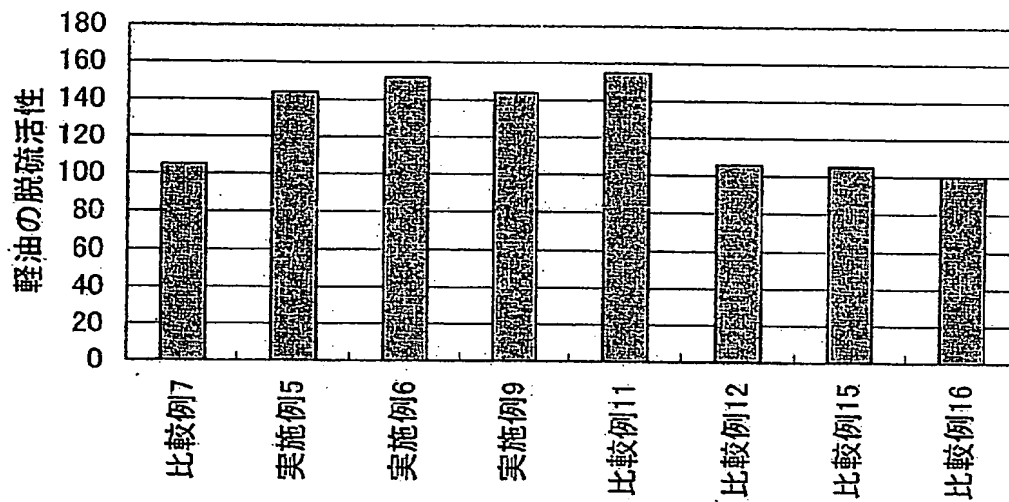


Fig. 17

